

Exercice 1

Le plomb ($M = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$) cristallise dans un réseau cubique de paramètre de maille $a = 495\text{pm}$. On mesure une masse volumique de $\rho = 11,34 \text{ g.cm}^{-3}$.

1. Déterminer le type de maille (cfc ou cc) dans laquelle le plomb cristallise. Quelle est la coordinence du plomb ?
2. Calculer le rayon atomique r_{at} du plomb.
3. Donner la position et calculer l'habilité des sites interstitiels.

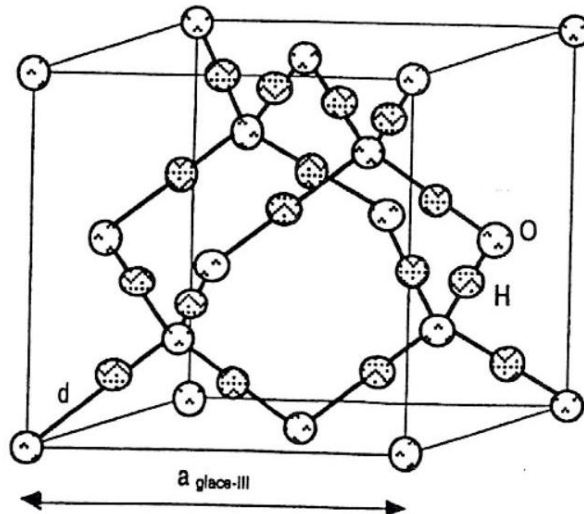
Exercice 2

La structure du chlorure de cuivre (I) est de type ZnS (réseau hôte cfc et occupation de $1\frac{1}{2}$ des sites tétraédriques).

1. Dessiner la maille correspondante et déterminer le nombre de motifs par maille, la coordinence de l'anion et du cation.
2. Les rayons ioniques du cation et de l'anion valent respectivement 96 et 181pm. Calculer le paramètre de maille, la compacité et la masse volumique.

Exercice 3

Il existe plusieurs variétés allotropiques de la glace (11 connues). Une seule, appelée glace III, présente une symétrie cubique. La maille élémentaire est représentée ci dessous.



1. Décrire le réseau formé par les atomes d'oxygène
2. Compter le nombre d'atomes O et H par maille. Est-ce cohérent avec la formule de l'eau ?
3. Combien un atome O a-t-il de plus proches voisins ? Un atome H ?
4. Les atomes H ne sont pas exactement au milieu de deux atomes O : L'une des liaisons a une longueur de 100pm et l'autre 176pm. Expliquer pourquoi un atome H peut former deux liaisons et attribuer à chaque longueur la nature de la liaison.

Exercice 4

Soit la réaction $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ à température et volume fixés. La réaction est du premier ordre et tous les composés sont en phase gazeuse (On pourra les assimiler à des gaz parfaits).

Le temps de demi-réaction vaut $t_{1/2} = 1550$ s.

1. Etablir la relation entre la constante de vitesse et le temps de $\frac{1}{2}$ réaction. En déduire la constante de vitesse.
2. Sachant que la pression totale en fin de réaction est de 1200 mmHg, calculer la pression totale à $t = 460$ s.

Exercice 5

1. Les ions Ce^{4+} réagissent en solution acide avec H_2O_2 pour donner Ce^{3+} et O_2 . Pour des concentrations initiales de $9,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ en Ce^{4+} et de $7,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1}$ en H_2O_2 , la concentration en eau oxygénée évolue au cours du temps de la manière suivante :

temps en ms	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	6,23	4,84	3,76	3,2	2,6	2,16	1,85	1,49	1,27	1,01

Montrer que cette réaction suit une cinétique d'ordre 1 apparent et évaluer la constante de vitesse.

2. La constante de vitesse d'une réaction de décarboxylation varie avec la température de la manière suivante :

température en $^{\circ}\text{C}$	20,07	36,87	50,03
k en 10^{-5} s^{-1}	1,8	13,1	43,0

Evaluer les paramètres d'Arrhénius E_a et A ainsi que la constante de vitesse à 70°C .

Exercice 6

Dans un tube à essais contenant 10 mL de nitrate de plomb de concentration $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, on ajoute quelques gouttes de chlorure de sodium de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe l'apparition d'un précipité blanc de chlorure de plomb (II).

1. Sachant que le pKs de ce précipité vaut 4,6 ; calculer le nombre de gouttes nécessaire à l'apparition du précipité
2. On ajoute alors de l'iodure de potassium dans le tube à essais. Sachant que le précipité d'iodure de plomb (II) a un pKs de 8,2 est-il plus ou moins soluble que le chlorure de plomb (II) ? En déduire ce qui se produit, écrire l'équation bilan de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.

Exercice 7

On constitue la pile suivante à 25°C :

- Le compartiment A comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Le compartiment B comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique de $c_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle on verse quelques gouttes de solution de nitrate d'argent de telle sorte qu'un précipité apparaisse. On pourra négliger les variations de volume.

On mesure la fém de cette pile avec un voltmètre : $U_{AB} = 0,48 \text{ V}$.

1. En notant Ks le produit de solubilité du chlorure d'argent, exprimer la fém de la pile en fonction de pKs, c_1 et c_2 .
2. En déduire la valeur de Ks.

Exercice 8

On ajoute de la poudre de fer en excès à une solution de chlorure de cadmium de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1. Ecrire l'équation bilan de l'équation qui se produit et calculer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
3. Calculer le potentiel de la solution.

Données : $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

Exercice 9

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du chrome à 25°C , pour une concentration en espèces dissoutes de mol/L. Les espèces qui figurent dans ce diagramme sont $\text{Cr}_{(\text{s})}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$; Cr^{2+} ; Cr^{3+} et CrO_4^{2-} .

1. Donner le nombre d'oxydation du chrome dans chacune de ces espèces
2. Placer ces différentes espèces dans le diagramme
3. On donne $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$. Déterminer l'équation de la "frontière" entre ces deux espèces
4. Superposer à ce diagramme celui de l'eau (on prendra l'activité de O_2 et H_2 égale à 1). On donne $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
5. Commenter la stabilité dans l'eau des différentes espèces ci-dessus

